

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C07C 45/35, 47/22, 57/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/53556 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)
---	----	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01634 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00)	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) Prioritätsdaten: 199 10 506.5 10. März 1999 (10.03.99) DE 199 48 241.1 7. Oktober 1999 (07.10.99) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D-68159 Mannheim (DE). UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstr. 23, D-68169 Mannheim (DE). HAMMON, Ulrich [DE/DE]; Nietzschestr. 30, D-68165 Mannheim (DE). NEUMANN, Hans-Peter [DE/DE]; Mittelstr. 12, D-67067 Ludwigshafen (DE). HARTH, Klaus [DE/DE]; Starenweg 6, D-67317 Altleiningen (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstr. 4, D-67487 Maikammer (DE).	
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	

(54) Title: METHOD FOR THE CATALYTIC GAS PHASE OXIDATION OF PROPENE INTO ACROLEIN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN DER KATALYTISCHEN GASPHASENOXIDATION VON PROPEN ZU ACROLEIN

(57) Abstract

The invention relates to a method for the catalytic gas phase oxidation of propene into acrolein in which the initial mixture of reaction gas, with a propene charge of > 160 Nl/h, is fed over a fixed-bed catalyst that is accommodated in two reaction zones A, B arranged in a spatially successive manner, whereby the temperature of reaction zone B is kept at a higher temperature than that of reaction zone A.

(57) Zusammenfassung

Ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxydation von Propen zu Acrolein, bei dem man das Reaktionsgasausgangsgemisch mit einer Propenbelastung von ≥ 160 Nl/h über einen Festbettkatalysator führt, der in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B untergebracht ist, wobei die Reaktionszone B auf einer höheren Temperatur als die Reaktionszone A gehalten wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein

5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu 10 wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, 15 Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Arylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen ≥ 90 mol-% betragen.

20

Das vorgenannte Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein ist allgemein bekannt (vgl. z.B. EP-A 15565, EP-A 700714, DE-C 2830765, DE-C 3338380, JP-A 91/294239, EP-A 807 465, WO 98/24746, EP-B 279374, 25 DE-C 2513405, DE-A 3300044, EP-A 575897 und DE-A 19855913) und insbesondere als erste Oxidationsstufe bei der Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propen in zwei hintereinandergeschalteten Reaktionsstufen von Bedeutung (vgl. z.B. DE-A 3002829). Acrylsäure ist ein bedeutendes 30 Monomeres, das als solches oder in Form seiner Alkylester zur Erzeugung von z.B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung findet.

Da bei der oben genannten katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein normalerweise in geringer Menge Acrylsäurenebenproduktbildung erfolgt und gemäß Vorstehendem Acrylsäure in der Regel das angestrebte natürliche Folgeprodukt von Acrolein ist, wird im Rahmen einer katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein normalerweise die molare Summe aus gebildetem 40 Acrolein und als Nebenprodukt gebildeter Acrylsäure als Wertprodukt betrachtet. Diese Betrachtungsweise soll auch in der vorliegenden Patentanmeldung gelten.

Die Zielsetzung einer jeden katalytischen Festbettgasphasenoxidation von Propen zu Acrolein besteht grundsätzlich darin, eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) an Wertprodukt zu erzielen (das ist bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise die je

Stunde und Volumen der verwendeten Katalysatorschüttung in Litern erzeugte Grammenge an Wertprodukt).

Es besteht deshalb generelles Interesse daran, die Gasphasenoxydation unter einer möglichst hohen Belastung der Katalysatorschüttung mit Propen (darunter wird die Menge an Propen in Normallitern (=Nl; das Volumen in Liter, das die entsprechende Propenmenge bei Normalbedingungen, d.h., bei 25°C und 1 bar, einnehmen würde) verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgasgemisches pro Stunde durch einen Liter an Katalysatorschüttung geführt wird) durchzuführen, ohne dabei den bei einmaligem Durchgang des Reaktionsgasausgangsgemisches durch die Katalysatorschüttung erfolgenden Umsatz an Propen sowie die Selektivität der damit einhergehenden Wertproduktbildung nennenswert zu beeinträchtigen.

Die Umsetzung des Vorgenannten wird durch die Tatsache beeinträchtigt, daß die Gasphasenoxydation von Propen zu Acrolein einerseits stark exotherm verläuft und andererseits von einer Vielfalt möglicher Parallel- und Folgereaktionen begleitet wird.

Mit zunehmender Propenbelastung der Katalysatorschüttung muß, bei Verwirklichung der angestrebten Randbedingung eines im wesentlichen gleichbleibenden Propenumsatzes, daher davon ausgegangen werden, daß infolge der erhöhten Wärmeproduktion die Selektivität der Wertproduktbildung abnimmt (vgl. EP-B 450596, Example 1 und 2).

Die konventionellen Verfahren der katalytischen Gasphasenoxydation von Propen zu Acrolein, die dadurch charakterisiert sind, daß als ein Hauptbestandteil des inerten Verdünnungsgases Stickstoff und außerdem ein in einer Reaktionszone befindlicher und längs dieser Reaktionszone homogener, d.h., über die Katalysatorschüttung chemisch einheitlich zusammengesetzter, Festbettkatalysator verwendet und die Temperatur der Reaktionszone auf einem über die Reaktionszone einheitlichen Wert gehalten wird (unter Temperatur einer Reaktionszone wird hier die Temperatur der in der Reaktionszone befindlichen Katalysatorschüttung bei Ausübung des Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion verstanden; ist diese Temperatur innerhalb der Reaktionszone nicht konstant, so meint der Begriff Temperatur einer Reaktionszone hier den Zahlenmittelwert der Temperatur der Katalysatorschüttung längs der Reaktionszone), beschränken daher den anzuwendenden Wert der Propenbelastung der Katalysatorschüttung auf Werte $\leq 155 \text{ Nl Propen/l Katalysatorschüttung}\cdot\text{h}$ (vgl. z.B. EP-A 15565 (maximale Propenlast = 120 Nl Propen/l·h), DE-C 2830765 (maximale Propenlast = 94,5 Nl Propen/l·h), EP-A 807465 (maximale Propenlast = 128 Nl Propen/l·h), EP-B 279374 (maximale Propen-

last = 112 Nl Propen/l·h), DE-C 2513405 (maximale Propen-
last = 110 Nl Propen/l·h), DE-A 3300044 (maximale Propen-
last = 112 Nl Propen/l·h), EP-A 575897 (maximale Propen-
last = 120 Nl Propen/l·h), DE-C 3338380 (in im wesentlichen allen
5 Beispielen beträgt die maximale Propenlast 126 Nl Propen/l·h; nur
im Fall einer speziellen Katalysatorzusammensetzung wurde eine
Propenlast von 162 Nl/l·h realisiert) und DE-A 19855913 (maximale
Propenlast = 155 Nl Propen/l·h).

10 Die WO 98/24746 erachtet es bereits bei einer Propenbelastung von
bis zu 148,8 Nl Propen/l·h als erforderlich, die Katalysatorschütt-
tung so zu strukturieren, daß ihre volumenspezifische Aktivität
in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches sukzessive zu-
nimmt.

15 Die JP-A 91/294239 offenbart zwar in einer beispielhaften Ausfüh-
rungsform bei im wesentlichen konventioneller Verfahrensweise
eine Propenlast der Katalysatorschüttung von 160 Nl Propen/l·h für
eine katalytische Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein als
20 möglich, dies jedoch ebenfalls nur zum Preis einer in Strömungs-
richtung des Reaktionsgasgemisches sukzessive zunehmenden volu-
menspezifischen Aktivität. Eine solche Verfahrensweise ist groß-
technisch aber nur wenig praktikabel, wird die gasphasenkatalyti-
sche Oxidation von Propen zu Acrolein üblicherweise doch in Rohr-
25 bündelreaktoren mit einigen tausend Kontaktrohren durchgeführt,
von denen jedes einzelne mit der abgestuften Katalysatorschüttung
beschickt werden muß.

Die EP-B 253409 und das zugehörige Äquivalent, die EP-B 257565,
30 offenbaren, daß bei Verwendung eines inerten Verdünnungsgases das
eine höhere molare Wärmekapazität als molekularer Stickstoff auf-
weist, der Anteil an Propen im Reaktionsgasausgangsgemisch erhöht
werden kann. Nichtsdestotrotz liegt aber auch in den beiden vor-
genannten Schriften die maximale realisierte Propenbelastung der
35 Katalysatorschüttung bei 140 Nl Propen/l·h.

Lediglich in der EP-A 293224 wurden bisher Propenbelastungen
oberhalb von 160 Nl Propen/l·h realisiert. Dies allerdings auf Ko-
sten eines speziellen zu verwendenden inerten Verdünnungsgases,
40 das völlig frei von molekularem Stickstoff ist. Nachteilig an
diesem Verdünnungsgas ist insbesondere, daß es sich bei all sei-
nen Bestandteilen, im Unterschied zu molekularem Stickstoff, um
Wertprodukte handelt, die bei einer kontinuierlichen Durchführung
des Verfahrens in aufwendiger Weise aus Gründen der Wirtscha-
45 lichkeit wenigstens teilweise in die Gasphasenoxidation rückge-
führt werden müssen.

4

In der EP-B 450596 wurde unter Anwendung einer strukturierten Katalysatorschüttung eine Propenbelastung von 202,5 Nl Propen/l·h realisiert. Dies allerdings auf Kosten einer verringerten Wertproduktselektivität.

5

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein wie eingangs definiertes Verfahren der katalytischen Gasphasenoxydation von Propen zu Acrolein zur Verfügung zu stellen, das eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute an Wertprodukt gewährleistet,

10 ohne die Nachteile der Hochlastfahrweisen des Standes der Technik aufzuweisen.

Demgemäß wurde ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxydation von Propen zu Acrolein, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer (vorzugsweise wenigstens ein Mo, Bi und Fe) enthaltendes Multimetallocid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen ≥ 90 mol-% betragen, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Propen ≥ 160 Nl Propen/l Katalysatorschüttung · h beträgt,
- b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A,B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 390°C (häufig bis 350°C) und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 420°C (häufig bis zu 380°C), beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,
- 35 c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A,B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und
- d) sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt.

45

5

Bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone A bis zu einem Propenumsatz von 50 bis 70 mol-% und besonders bevorzugt bis zu einem Propenumsatz von 65 bis 75 mol-%.

5 Die Temperatur der Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß in vorteilhafter Weise 305 bis 365°C, bzw. 340°C und besonders vorteilhaft 310 bis 330°C.

Ferner liegt die Temperatur der Reaktionszone B bevorzugt wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A.

Je höher die Propenbelastung der Katalysatorschüttung beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B gewählt werden. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Verfahren aber nicht mehr als 50°C betragen. D.h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B kann erfindungsgemäß bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis 20 zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen.

In der Regel wird der auf den einfachen Durchgang bezogene Propenumsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren \geq 92 mol-% oder \geq 94 mol-% betragen. Die Selektivität der Wertproduktbildung wird dabei regelmäßig \geq 92 mol-% oder \geq 94 mol-%, häufig \geq 95 mol-% oder \geq 96 mol-% bzw. \geq 97 mol-% betragen.

In überraschender Weise gilt das Vorgenannte nicht nur bei Propenbelastungen der Katalysatorschüttung von \geq 165 Nl/l·h oder von 30 \geq 170 Nl/l·h bzw. \geq 175 Nl/l·h oder \geq 180 Nl/l·h, sondern auch bei Propenbelastungen der Katalysatorschüttung von \geq 185 Nl/l·h oder \geq 190 Nl/l·h bzw. \geq 200 Nl/l·h oder \geq 210 Nl/l·h sowie bei Belastungswerten \geq 220 Nl/l·h oder \geq 230 Nl/l·h bzw. \geq 240 Nl/l·h oder \geq 250 Nl/l·h.

35 Dabei überrascht, daß vorgenannte Werte selbst dann erreichbar sind, wenn das erfindungsgemäß verwendete Inertgas zu \geq 30 Vol.-%, oder zu \geq 40 Vol.-%, oder zu \geq 50 Vol.-%, oder zu \geq 60 Vol.-%, oder zu \geq 70 Vol.-%, oder zu \geq 80 Vol.-%, oder zu 40 \geq 90 Vol.-%, oder zu \geq 95 Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht. Bei Propenbelastungen oberhalb von 250 Nl/l·h wird für das erfindungsgemäße Verfahren die Mitverwendung von inertem (inerte Verdünnungsgase sollen generell solche sein, die sich beim einmaligen Durchgang zu weniger als 5 %, bevorzugt zu weniger als 2 % umsetzen) Verdünnungsgasen wie Propan, Ethan, Methan, Pentan, Butan, CO₂, CO, Wasserdampf und/oder Edelgassen empfohlen. Selbstverständlich können diese Gase und ihre Gemische aber auch be-

6

reits bei geringeren Belastungen mitverwendet oder als alleinige Verdünnungsgase verwendet werden. Ferner überrascht, daß das erfundungsgemäße Verfahren mit einer über beide Reaktionszonen betrachtet homogenen, d.h., chemisch einheitlichen, Katalysator-
schüttung durchgeführt werden kann, ohne in nennenswertem Umfang Umsatz- und/oder Selektivitätseinbußen zu erleiden.

Normalerweise wird beim erfundungsgemäßen Verfahren die Propenbelastung den Wert von 600 Nl/l·h nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Propenbelastungen beim erfundungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten \leq 300 Nl/l·h, häufig \leq 250 Nl/l·h.

Der Arbeitsdruck kann beim erfundungsgemäßen Verfahren sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1,5 bis 3,5 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck 100 bar nicht überschreiten.

Das molare Verhältnis von O₂:C₃H₆ im Reaktionsgasausgangsgemisch muß erfundungsgemäß \geq 1 betragen. Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten \leq 3 liegen. Häufig beträgt das molare Verhältnis von O₂:C₃H₆ im Reaktionsgasausgangsgemisch erfundungsgemäß \geq 1,5 und \leq 2,0.

Als Quelle für den im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens erforderlichen molekularen Sauerstoff kommt sowohl Luft, als auch an molekularem Stickstoff entreicherte Luft (z.B. \geq 90 Vol.-% O₂, \leq 10 Vol.-% N₂) in Betracht.

Der Propenanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch kann erfundungsgemäß z.B. bei Werten von 4 bis 15 Vol.-%, häufig bei 5 bis 12 Vol.-% bzw. 5 bis 8 Vol.-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

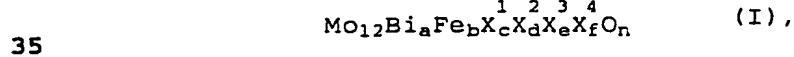
Häufig wird man das erfundungsgemäße Verfahren bei einem Propen:Sauerstoff:indifferente Gase (einschließlich Wasserdampf) Volumenverhältnis im Reaktionsgasausgangsgemisch von 1:(1,0 bis 3,0):(5 bis 25), vorzugsweise 1:(1,7 bis 2,3):(10 bis 15) durchführen.

Normalerweise enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch neben den genannten Bestandteilen im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

45

Als Festbettkatalysatoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo, Bi und Fe enthaltendes Multimetallocloid ist.

- 5 D.h., prinzipiell können alle diejenigen Katalysatoren, die in den Schriften DE-C 3338380, DE-A 19902562, EP-A 15565, DE-C 2830765, EP-A 807465, EP-A 279374, DE-A 3300044, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A 19855913, WO 98/24746, DE-A 19746210 (diejenigen der allgemeinen Formel II), JP-10 A 91/294239, EP-A 293224 und EP-A 700714 offenbart werden, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere für die bei-spielhaften Ausführungsformen in diesen Schriften, unter denen jene der EP-A 15565, der EP-A 575897, der DE-A 19746210 und der DE-A 19855913 besonders bevorzugt werden. Besonders hervorzuheben 15 sind in diesem Zusammenhang ein Katalysator gemäß Beispiel 1c aus der EP-A 15565 sowie ein in entsprechender Weise herzustellender Katalysator, dessen Aktivmasse jedoch die Zusammensetzung $Mo_{12}Ni_{6,5}Zn_2Fe_2Bi_1P_{0,0065}K_{0,06}O_x \cdot 10SiO_2$ aufweist. Ferner sind hervorzuheben das Beispiel mit der laufenden Nr. 3 aus der 20 DE-A 19855913 (Stöchiometrie: $Mo_{12}Co_7Fe_3Bi_{0,6}K_{0,08}Si_{1,6}O_x$) als Hohlzylindervollkatalysator der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Au-ßendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) sowie der Multimetalloc-25 xid II - Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 19746210. Fer-ner wären die Multimetallocid-Katalysatoren der US-A 4438217 zu nennen. Letzteres gilt insbesondere dann, wenn diese Hohlzylinder eine Geometrie 5 mm x 2 mm x 2 mm, oder 5 mm x 3 mm x 2 mm, oder 6 mm x 3 mm x 3 mm, oder 7 mm x 3 mm x 4 mm (jeweils Außendurch-messerr x Höhe x Innendurchmesser) aufweisen.
- 30 Eine Vielzahl der erfindungsgemäß geeigneten Multimetallocidakti-vmassen lässt sich unter der allgemeinen Formel I



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- X^1 = Nickel und/oder Kobalt,
 40 X^2 = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
 X^3 = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,
 X^4 = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
 a = 0,5 bis 5,
 45 b = 0,01 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4,
 c = 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10,
 d = 0 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 2,

e = 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 5,
f = 0 bis 10 und
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von
Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, sub-
5 summieren.

Sie sind in an sich bekannter Weise erhältlich (siehe z.B. die
DE-A 4023239) und werden üblicherweise in Substanz zu Kugeln,
Ringen oder Zylindern geformt oder auch in Gestalt von Schalenka-
10 talysatoren, d.h., mit der Aktivmasse beschichteten vorgeformten,
inerten Trägerkörpern, eingesetzt. Selbstverständlich können sie
aber auch in Pulverform als Katalysatoren angewendet werden.
Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch der Bi, Mo und Fe
umfassende Multimetallocidkatalysator ACS-4 der Fa. Nippon Scho-
15 kubai verwendet werden.

Prinzipiell können als erfindungsgemäß geeignete Aktivmassen,
insbesondere solche der allgemeinen Formel I, in einfacher Weise
dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer
20 elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise
feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes,
Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis
650°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als
auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (Gemisch aus
25 Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosp-
häre (z.B. Gemisch aus Inertgas, NH₃, CO und/oder H₂) erfolgen.
Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden be-
tragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen
für die elementaren Konstituenten der Multimetallocidaktivmas-
30 sen I kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich
bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die
durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in
Oxide überführbar sind.

35 Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem
Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbo-
nate, Aminkomplexe, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide in Betracht
(Verbindungen wie NH₄OH, (NH₄)₂CO₃, NH₄NO₃, NH₄CHO₂, CH₃COOH,
NH₄CH₃CO₂ und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren
40 Calcinieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen
zerfallen und/oder zersetzt werden können, können in das innige
Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden).

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung
45 von Multimetallocidmassen I kann in trockener oder in nasser Form
erfolgen. Erfolgt er in trockener Form, so werden die Ausgangs-
verbindungen zweckmäßigerverweise als feinteilige Pulver eingesetzt

und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcination unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension mit einander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse 5 trocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetallocidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse 10 durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel 15 und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitantat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 25 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm 30 betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht und/oder partiell calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es 35 z.B. aus der DE-A 2909671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist. Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgebrachten Pulvermasse 40 wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt 45

10

im Bereich 50 bis 500 μm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 μm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse 5 Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauhigkeit, z.B. Kugeln oder 10 Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurch- 15 messer 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke 20 von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmes- 25 ser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidaktivmas- sen sind ferner Massen der allgemeinen Formel II



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- y^1 = Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,
- 35 y^2 = Molybdän und/oder Wolfram,
- y^3 = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,
- y^4 = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,
- y^5 = Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,
- 40 y^6 = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,
- y^7 = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,
- 45 a' = 0,01 bis 8,
- b' = 0,1 bis 30,

11

c' = 0 bis 4,
d' = 0 bis 20,
e' = 0 bis 20,
f' = 0 bis 6,
5 g' = 0 bis 15,
h' = 8 bis 16,
x',y'=Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von
Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und
p,q = Zahlen, deren Verhältnis p/q 0,1 bis 10 beträgt,

10 enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x$, deren Größtdurchmesser (längste durch den Schwerpunkt des Bereichs gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche (Grenzfläche) des Bereichs befindlicher Punkte) 1 nm bis 100 µm, häufig 10 nm bis 500 nm oder 1 µm bis 50 bzw. 25 µm, beträgt.

20 Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Multimetallocidmassen II sind solche, in denen Y¹ Wismut ist.

Unter diesen werden wiederum jene bevorzugt, die der allgemeinen Formel III

25 $[Bia \cdot Z^2_b \cdot O_x]_p \cdot [Z^2_{12}Z^3_c \cdot Z^4_d \cdot Fe_e \cdot Z^5_f \cdot Z^6_g \cdot Z^7_h \cdot O_y]_q$ (III)

in der die Varianten folgende Bedeutung haben:

30 Z² = Molybdän und/oder Wolfram,
Z³ = Nickel und/oder Kobalt,
Z⁴ = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
Z⁵ = Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer und/oder Blei,
Z⁶ = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
35 Z⁷ = Kupfer, Silber und/oder Gold,

a" = 0,1 bis 1,
b" = 0,2 bis 2,
c" = 3 bis 10,
40 d" = 0,02 bis 2,
e" = 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3,
f" = 0 bis 5,
g" = 0 bis 10,
h" = 0 bis 1,

45 x",y"=Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in III bestimmt werden,

12

p'', q'' = Zahlen, deren Verhältnis p''/q'' 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 beträgt,

entsprechen, wobei diejenigen Massen III ganz besonders bevorzugt werden, in denen $Z^2_{b''} = (\text{Wolfram})_{b''}$ und $Z^2_{12} = (\text{Molybdän})_{12}$ ist.

Ferner ist es von Vorteil, wenn wenigstens 25 mol-% (bevorzugt wenigstens 50 mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 100 mol-%) des gesamten Anteils $[y^1_a \cdot y^2_b \cdot O_x]_p$ ($[Bia \cdot Z^2_{b''} \cdot O_x]_p$) der erfindungs-
10 gemäß geeigneten Multimetallocidmassen II (Multimetallocidmas-
sen III) in den erfindungsgemäß geeigneten Multimetallocidmas-
sen II (Multimetallocidmassen III) in Form dreidimensional ausge-
henter, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer loka-
len Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzt.
15 Bereiche der chemischen Zusammensetzung $y^1_a \cdot y^2_b \cdot O_x$,
 $[Bia \cdot Z^2_{b''} \cdot O_x]$ vorliegen, deren Größtdurchmesser im Bereich 1 nm bis
100 μm liegt.

Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetallocidmas-
20 sen II-Katalysatoren das bei den Multimetallocidmassen I-Kataly-
satoren Gesagte.

Die Herstellung von Multimetallocidmassen II-Aktivmassen ist z.B.
in der EP-A 575897 sowie in der DE-A 19855913 beschrieben.

25 Im anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchfüh-
rung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Zweizonenrohrbün-
delreaktor. Eine bevorzugte Variante eines erfindungsgemäß ein-
setzbaren Zweizonenrohrbündelreaktors offenbart die DE-C 2830765.
30 Aber auch die in der DE-C 2513405, der US-A 3147084, der
DE-A 2201528 und der DE-A 2903218 offenbarten Zweizonenrohrbün-
delreaktoren sind für eine Durchführung des erfindungsgemäßen
Verfahrens geeignet.

35 D.h., in einfacherster Weise befindet sich der erfindungsgemäß zu
verwendende Festbettkatalysator in den Metallrohren eines Rohr-
bündelreaktors und um die Metallrohre werden zwei voneinander im
wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel
Salzschrmelzen, geführt. Der Rohrabschnitt, über den sich das je-
40 weilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfindungsgemäß eine Re-
aktionszone. D.h., in einfacherster Weise umströmt ein Salzbad A
denjenigen Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone A), in welchem
sich die oxidative Umsetzung des Propens (beim einfachen Durch-
gang) bis zum Erreichen eines Umsatzes im Bereich von 40 bis
45 80 mol-% vollzieht und ein Salzbad B umströmt den Abschnitt der
Rohre (die Reaktionszone B), in welchem sich die oxidative An-
schlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum

13

Erreichen eines Umsatzwertes von wenigstens 90 mol-% vollzieht (bei Bedarf können sich an die erfindungsgemäß anzuwendenden Reaktionszonen A,B weitere Reaktionszonen anschließen, die auf individuellen Temperaturen gehalten werden).

5

Anwendungstechnisch zweckmäßig umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren keine weiteren Reaktionszonen. D.h., das Salzbad B umströmt zweckmäßig den Abschnitt der Rohre, in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zu einem Umsatzwert ≥ 92 mol-% oder ≥ 94 mol-% oder mehr vollzieht.

Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone B hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone A. Das Heißpunktmaximum der Reaktionszone B liegt normalerweise unterhalb der Heißpunktmaximaltemperatur der Reaktionszone A.

Die beiden Salzbäder A,B können erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktionsgasgemisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch in der Reaktionszone A eine Gleichströmung und in der Reaktionszone B eine Gegenströmung (oder umgekehrt) angewandt werden.

25

Selbstverständlich kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung der Salzsenschmelze noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelne Reaktionszone einem wie in der EP-A 700714 oder in der EP-A 700893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.

35 Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgasausgangsgemisch der Katalysatorbeschickung auf die Reaktionstemperatur vorerwärm t zugeführt.

Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die 40 Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 22 bis 26 mm. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 45 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15000 bis 30000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40000

14

liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentralen Innenachsen von zu-
5 einander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontak-
trohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. z.B. EP-B 468290).

Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Tempe-
riermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen
10 von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder
Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Na-
trium, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen
15 der Stromführung in den Zweizonenrohrbündelreaktoren die Fließge-
schwindigkeit innerhalb der beiden erforderlichen Wärmeaus-
tauschmittlkreisläufen so gewählt, daß die Temperatur des Wär-
meaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Reaktionszone
bis zur Austrittsstelle aus der Reaktionszone um 0 bis 15°C an-
20 steigt. D.h., das vorgenannte ΔT kann erfindungsgemäß 1 bis 10°C,
oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reakti-
onszone A beträgt erfindungsgemäß normalerweise 300 bis 350°C. Die
25 Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktions-
zone B beträgt erfindungsgemäß normalerweise einerseits 305 bis
380°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb
der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden
Wärmeaustauschmittels.

30 Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels
in die Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Eintrittstem-
peratur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustau-
schmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in
35 die Reaktionszone A bzw. B kann erfindungsgemäß somit bis zu 20°C,
bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu
50°C betragen. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdiffe-
renz aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Propenbelä-
stung der Katalysatorschüttung beim erfindungsgemäßen Verfahren
40 gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Ein-
trittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A
und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Re-
aktionszone B sein.

15

Mit Vorteil beträgt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B erfindungsgemäß 305 bis 365°C, bzw. 340°C und besonders vorteilhaft 310 bis 330°C.

5 Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren die beiden Reaktionszonen A, B auch in räumlich voneinander getrennten Rohrbündelreaktoren realisiert sein. Bei Bedarf kann zwischen den beiden Reaktionszonen auch ein Wärmetauscher angebracht werden. Selbstredend können die beiden Reaktionszonen A, B auch als
10 Wirbelbett gestaltet werden.

Ferner können beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Katalysatorschüttungen verwendet werden, deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgemisches kontinuierlich, ab-
15 rupt oder stufenförmig zunimmt (dies kann wie in der WO 98/24746 oder wie in der JP-A 91/294239 beschrieben oder auch durch Verdünnung mit Inertmaterial bewirkt werden). Ebenso können für die beschriebene Zweizonenfahrweise auch die in der EP-A 293224 und in der EP-B 257565 empfohlenen inerten Verdünnungsgase (z.B. nur
20 Propan oder nur Methan etc.) eingesetzt werden. Letzteres bei Bedarf auch kombiniert mit einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgemisches zunehmenden volumenspezifischen Aktivität der Katalysatorschüttung.

25 Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, daß für eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch der in der DE-AS 2201528 beschriebene Zweizonenrohrbündelreaktortyp verwendet werden kann, der die Möglichkeit beinhaltet, vom heißen Wärmeaustauschmittel der Reaktionszone B eine
30 Teilmenge an die Reaktionszone A abzuführen, um gegebenenfalls ein Anwärmen eines kalten Reaktionsgasausgangsgemisches oder eines kalten Kreisgases zu bewirken.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine
35 kontinuierliche Durchführung. Es überrascht, daß es bei einem langen Durchgang eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute der Wertproduktbildung ermöglicht, ohne gleichzeitig die Selektivität der Wertproduktbildung nennenswert zu beeinträchtigen. Vielmehr wird in der Regel tendenziell sogar eine erhöhte Selektivität der Wertproduktbildung beobachtet.

Letzteres ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund der im Bereich des erhöhten Propensatzes vorliegenden erhöhten Temperaturen eine geringere Re-
45 adsorption des gebildeten Acroleins an den Festbettkatalysator bedingt.

16

Bemerkenswert ist ferner, daß die Katalysatorlebensdauer beim erfindungsgemäßen Verfahren trotz der extremen Katalysatorbelastung mit Reaktanden im vollen Umfang zu befriedigen vermag.

5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird kein reines Acrolein sondern ein Gemisch erhalten, von dessen Nebenkomponenten das Acrolein in an sich bekannter Weise abgetrennt werden kann. Nicht umgesetztes Propen sowie verwendetes und/oder im Verlauf der Reaktion gebildetes inertes Verdünnungsgas können in die Gasphase-
10 noxidation rückgeführt werden. Bei einer Verwendung des Acroleins zur Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propen werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase in der Regel ohne Abtrennung der Nebenkomponenten in die zweite Oxidationsstufe überführt. Natürlich kann die er-
15 findungsgemäße Zweizonenfahrweise bei Bedarf auch im Fall konven-
tioneller Propenlasten angewendet werden.

Im Übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität und Ver-
weilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

20

25

30

35

40

45

17

$$\text{Umsatz } U_p \text{ an Propen (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Propen}}{\text{Molzahl eingesetztes Propen}} \times 100$$

5

$$\text{Selektivität } S_A \text{ der Acroleinbildung (\%)} = \frac{\text{Molzahl Propen umgesetzt zu Acrolein}}{\text{Molzahl umgesetztes Propen}} \times 100$$

10

$$\text{Selektivität } S_{AS} \text{ der Acrylsäurenebenproduktbildung (\%)} = \frac{\text{Molzahl Propen umgesetzt zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Propen}} \times 100$$

15

$$\text{Selektivität } S_{WP} \text{ der Wertproduktbildung (\%)} = \frac{\text{Molzahl Propen umgesetzt zu Acrolein und zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Propen}} \times 100$$

20

$$\text{Verweilzeit (sec)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Menge Reaktionsgasausgangsgemisch (l/h)}} \times 3600$$

30

35

40

45

Beispiele**a) Katalysatorherstellung****5 1. Herstellung einer Ausgangsmasse 1**

In 775 kg einer wäßrigen salpetersauren Wismutnitratlösung (11,2 Gew.-% Bi, freie Salpetersäure 3 bis 5 Gew.-%; Massendichte: 1,22 bis 1,27 g/ml) wurden bei 25°C portionsweise 209,3 kg 10 Wolframsäure (72,94 Gew.-% W) eingerührt. Das resultierende wäßrige Gemisch wurde anschließend noch 2 h bei 25°C gerührt und anschließend sprühgetrocknet.

Die Sprühgetrocknung erfolgte in einem Drehscheibensprühturm im Ge- 15 genstrom bei einer Gaseintrittstemperatur von $300 \pm 10^\circ\text{C}$ und einer Gasaustrittstemperatur von $100 \pm 10^\circ\text{C}$. Das erhaltene Sprüh-
pulver wurde anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 780 bis 810°C calciniert (im luftdurchströmten Drehrohrofen (1,54 m³ 20 Innenvolumen, 200 Nm³ Luft/h)). Wesentlich bei der genauen Einstellung der Calcinationstemperatur ist, daß sie an der anges- 25 trebten Phasenzusammensetzung des Calcinationsprodukts orientiert zu erfolgen hat. Gewünscht sind die Phasen WO_3 (monoklin) und $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, unerwünscht ist das Vorhandensein von $\gamma\text{-}\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (Russel-
lit). Sollte daher nach der Calcination die Verbindung $\gamma\text{-}\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 30 anhand eines Reflexes im Pulverröntgendiffraktogramm bei einem Reflexwinkel von $2\Theta = 28,4^\circ$ (CuKa-Strahlung) noch nachweisbar sein, so ist die Präparation zu wiederholen und die Calcinations-temperatur innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs zu erhö-
hen, bis das Verschwinden des Reflexes erreicht wird. Das so 35 erhaltene vorgebildete calcinierte Mischoxid wurde gemahlen, so daß der X_{50} -Wert (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (1998) Electronic Release, Kapitel 3.1.4 oder DIN 66141) der resultierenden Körnung 5 µm betrug. Das Mahlgut wurde dann mit 1 Gew.-% (bezogen auf das Mahlgut) fein-
teiligem SiO_2 (Rüttelgewicht 150 g/l; X_{50} -Wert der SiO_2 -Partikel 45 betrug 10 µm, die BET-Oberfläche betrug 100 m²/g) gemischt.

2. Herstellung einer Ausgangsmasse 2

40 Eine Lösung A wurde hergestellt indem man bei 60°C unter Rühren in 600 l Wasser 213 kg Ammoniumheptamolybdat löste und die resultierende Lösung unter Aufrechterhaltung der 60°C und Rühren mit 0,97 kg einer 20°C aufweisenden wäßrigen Kaliumhydroxidlösung (46,8 Gew.-% KOH) versetzte.

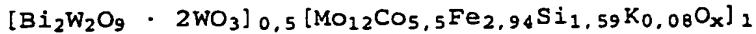
19

Eine Lösung B wurde hergestellt indem man bei 60°C in 262,9 kg einer wässrigen Cobaltnitratlösung (12,4 Gew.-% Co) 116,25 kg einer wässrigen Eisennitratlösung (14,2 Gew.-% Fe) eintrug. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung der 60°C die Lösung B über einen Zeitraum von 30 Minuten kontinuierlich in die vorgelegte Lösung A gepumpt. Anschließend wurde 15 Minuten bei 60°C gerührt. Dann wurden dem resultierenden wässrigen Gemisch 19,16 kg eines Kieselgels (46,80 Gew.-% SiO₂, Dichte: 1,36 bis 1,42 g/ml, pH 8,5 bis 9,5, Alkal Gehalt max. 0,5 Gew.-%) zugegeben und danach noch weitere 15 Minuten bei 60°C gerührt.

Anschließend wurde in einem Drehscheibensprühturm im Gegenstrom sprühgetrocknet (Gaseintrittstemperatur: 400± 10°C, Gasaustrittstemperatur: 140± 5°C). Das resultierende Sprühpulver wies einen Glühverlust von ca. 30 Gew.-% auf (3 h bei 600°C glühen).

3. Herstellung der Multimetallocidaktivmasse

Die Ausgangsmasse 1 wurde mit der Ausgangsmasse 2 in der für eine Multimetallocidaktivmasse der Stöchiometrie



erforderlichen Menge homogen vermischt. Bezogen auf die vorgenannte Gesamtmasse wurden zusätzlich 1,5 Gew.-% feinteiliges Graphit (Siebanalyse: min. 50 Gew.-% < 24 µm, max. 10 Gew.-% > 24 µm und < 48 µm, max. 5 Gew.-% > 48 µm, BET-Oberfläche: 6 bis 13 m²/g) homogen eingemischt. Das resultierende Trockengemisch wurde zu Hohlzylindern mit 3 mm Länge, 5 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke verpreßt und anschließend wie folgt thermisch behandelt.

Im Luft durchströmten Muffelofen (60 l Innenvolumen, 1 l/h Luft pro Gramm Aktivmassevorläufermasse) wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h zunächst von Raumtemperatur (25°C) auf 190°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 1 h aufrechterhalten und dann mit einer Aufheizrate von 60°C/h auf 210°C erhöht. Die 210°C wurden wiederum während 1 h aufrechterhalten, bevor sie mit einer Aufheizrate von 60°C/h, auf 230°C erhöht wurde. Diese Temperatur wurde ebenfalls 1 h aufrechterhalten bevor sie, wiederum mit einer Aufheizrate von 60°C/h, auf 265°C erhöht wurde. Die 265°C wurden anschließend ebenfalls während 1 h aufrechterhalten. Danach wurde zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und damit die Zersetzungphase im wesentlichen abgeschlossen. Dann wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h auf 465°C erhitzt und diese Calcinationstemperatur während 4 h aufrechterhalten.

20

Die resultierenden Vollkatalysatorringe wurden für die nachfolgend beschriebene katalytische Gasphasenoxidation des Propens verwendet.

5 b) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrolein

1. Beschickung des Reaktionsrohres

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser, Länge: 439 cm, sowie ein in der Reaktionsrohrmitte zentriertes Thermorohr (4 mm Außendurchmesser) zur Aufnahme eines Thermoelements mit dem die Temperatur im Reaktionsrohr ermittelt werden kann) wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (44 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 15 30 cm mit einer rauhe Oberfläche aufweisenden Steatitkugeln (4 bis 5 mm Durchmesser; Inertmaterial zum Erwärmen des Reaktionsgasausgangsgemisches) und anschließend auf einer Länge von 300 cm mit den in a) hergestellten Vollkatalysatorringen beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit den vorgenannten 20 Steatitkugeln als Nachschüttung abgeschlossen wurde. Die verbleibenden 35 cm Kontaktrohr wurden leer belassen.

Der Teil des Reaktionsrohres, der mit Feststoff beschickt war wurde mittels 12 zylinderförmig um das Rohr aufgegossenen Aluminium-Blöcken von je 30 cm Länge, die durch elektrische Heizbänder beheizt wurden, thermostatisiert (Vergleichsversuche mit einem entsprechenden mittels eines stickstoffgeperlten Salzbades beheizten Reaktionsrohr zeigten, daß die Aluminiumblock-Thermostatisierung eine Salzbad-Thermostatisierung zu simulieren vermag). 30 Die ersten sechs Aluminiumblöcke in Strömungsrichtung definierten eine Reaktionszone A und die verbleibenden sechs Aluminiumblöcke definierten eine Reaktionszone B. Die an Feststoff freien Enden des Reaktionsrohres wurden mit unter erhöhtem Druck befindlichem Wasserdampf auf 220°C gehalten.

35 Das vorstehend beschriebene Reaktionsrohr wurde mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der nachfolgenden Zusammensetzung kontinuierlich beschickt, wobei die Belastung und die Thermostatisierung des Reaktionsrohres variiert wurden:

40 6 bis 6,5 Vol.-% Propen,
 3 bis 3,5 Vol.-% H₂O,
 0,3 bis 0,5 Vol.-% CO,
 0,8 bis 1,2 Vol.-% CO₂,
45 0,025 bis 0,04 Vol.-% Acrolein,
 10,4 bis 10,7 Vol.-% O₂ und als Restmenge ad 100 %

21

molekularer Stickstoff (Sauerstoffquelle war, abgesehen von geringem O₂-Gehalt im Kreisgas, Luft)

Dem Produktgasgemisch wurde am Reaktionsrohrausgang eine kleine Probe für eine gaschromatographische Analyse entnommen. Im übrigen wurde das Produktgasgemisch direkt in eine nachfolgende Acroleinoxidationsstufe (zu Acrylsäure) geführt. Vom Produktgasgemisch der Acroleinoxidationsstufe wurde die Acrylsäure in an sich bekannter Weise abgetrennt und ein Teil des verbleibenden Restgases zur Beschickung der Propenoxidationsstufe wiederverwendet (als sogenanntes "Kreisgas"), was den Acroleingehalt des vorgenannten Beschickungsgases und die geringe Varianz der Feedzusammensetzung erklärt.

Der Druck am Reaktionsrohreingang variierte in Abhängigkeit von der gewählten Propenbelastung im Bereich von 3,0 bis 1,9 bar. Am Ende der Reaktionszone A befand sich ebenfalls eine Analysenstelle.

Die in Abhängigkeit von der gewählten Propenbelastung und der gewählten Aluminium-Thermostatisierung erzielten Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle 1.

T_A steht für die Temperatur der Aluminiumblöcke in der Reaktionszone A und T_B steht für die Temperatur der Aluminiumblöcke in der Reaktionszone B.

U_{PA} ist der Propenumsatz am Ende der Reaktionszone A und U_{PE} ist der Propenumsatz am Reaktionsrohrausgang. S_{AE}, S_{ASe} und S_{WP} sind die Selektivitäten S_A, S_{AS} und S_{WP} am Reaktionsrohrausgang und RZ_{AWP} ist die Raum-Zeit-Ausbeute an Wertprodukt am Reaktionsrohrausgang.

35

40

45

Tabelle 1

Propenbelastung [Nl Propen/1·h]	T _A [°C]	T _B [°C]	U _{PA} (%)	U _{PE} (%)	S _{AE} (%)	S _{ASE} (%)	S _{WPE} (%)	RZ _{App} (g/1·h)
100	312	312	76,9	94,6	91,82	4,44	96,3	230,8
125	316	316	78,2	94,1	92,73	5,09	97,8	292,2
175	325	336	76,3	94,9	90,07	7,34	97,4	413,5
175	320	341	72,1	95,0	90,13	7,24	97,4	474,2
200	325	346	73,7	94,5	90,65	7,49	98,1	468,8

Erhöht man die Propenlast auf Werte > 200 Nl Propen/1·h, so erhält man die Ergebnisse gemäß Tabelle 2.
Zusätzlich enthält Tabelle 2 die einzustellenden Bedingungen für einen Vergleichsversuch bei 200°C.

Tabelle 2

Propenbelastung [Nl Propen/1·h]	T _A [°C]	T _B [°C]	U _{PA} (%)	U _{PE} (%)	S _{AE} (%)	S _{ASE} (%)	S _{WPE} (%)	RZ _{App} (g/1·h)
225	325	357	72,4	94,5	89,22	7,88	97,1	528,6
250	330	361	72,3	94,5	88,84	8,07	96,91	586,5
200 (Vergleichsversuch)	300	370	44	94,5	88,2	8,5	96,7	468,8

Patentansprüche

1. Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu
5 Acrolein, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, bei
10 erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetallocid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Arylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen ≥ 90 mol-% betragen, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Propen ≥ 160 Nl Propen/1 Katalysatorschüttung · h beträgt,
 - b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A,B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 390°C und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 420°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,
 - c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A,B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und
 - d) sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt.
- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 50 bis 70 mol-% erstreckt.
- 40 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 65 bis 75 mol-% erstreckt.
- 45 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt.

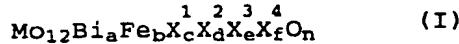
24

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 340°C beträgt.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 310 bis 330°C beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang 10 ≥ 94 mol-% beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität der Acroleinbildung sowie der 15 Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen ≥ 94 mol-% beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung der Katalysatorschüttung 20 ≥ 165 Nl/l·h beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung der Katalysatorschüttung ≥ 170 Nl/l·h beträgt.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas zu ≥ 40 Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas zu ≥ 60 Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas Wasserdampf umfaßt.
- 35 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas CO₂ und/oder CO umfaßt.
- 40 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Arbeitsdruck von 0,5 bis 3,5 bar durchgeführt wird.

45

25

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis O₂:C₃H₆ im Reaktionsgasausgangsgemisch 1,5 bis 2,0 beträgt.
- 5 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Sauerstoffquelle Luft mitverwendet wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Propengehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 4 bis 15 Vol.-% beträgt.
- 10 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Propengehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 5 bis 12 Vol.-% beträgt.
- 15 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Propengehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 5 bis 8 Vol.-% beträgt.
- 20 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetallocid der allgemeinen Formel I



25

ist, in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- X¹ = Nickel und/oder Kobalt,
- 30 X² = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
- X³ = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,
- X⁴ = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
- 35 a = 0,5 bis 5,
b = 0,01 bis 5,
c = 0 bis 10,
d = 0 bis 2,
e = 0 bis 8,
- 40 f = 0 bis 10 und
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird.

45

26

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetallocloid der allgemeinen Formel II

$$5 \quad [Y^1_a, Y^2_b, O_x]_p [Y^3_c, Y^4_d, Y^5_e, Y^6_f, Y^7_g, Y^2_h, O^7_y]_q \quad (III),$$

ist, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10 y¹ = Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,
 y² = Molybdän und/oder Wolfram,
 y³ = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,
 y⁴ = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan,
 Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,
 y⁵ = Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,
 y⁶ = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,
 y⁷ = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal,
 Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium,
 Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium
 und/oder Uran,

20 a' = 0,01 bis 8,

	b'	=	0,1 bis 30,
	c'	=	0 bis 4,
	d'	=	0 bis 20,
25	e'	=	0 bis 20,
	f'	=	0 bis 6,

g' = 0 bis 15,
 h' = 8 bis 16,
 x', y' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von
 Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden
 und
 p, q = Zahlen, deren Verhältnis p/q 0,1 bis 10 beträgt,

35 enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $Y_1'a \cdot Y_2'b \cdot O_x'$, deren Größtdurchmesser 1 nm bis 100 μm betragen.

40 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschüttung ring- und/oder kugelförmige Katalysatoren umfaßt.

27

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringgeometrie die folgende ist:

5 Außendurchmesser: 2 bis 10 mm,
Länge: 2 bis 10 mm,
Wandstärke: 1 bis 3 mm.

- 10 25. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der kugelförmige Katalysator ein Schalenkatalysator bestehend aus einem kugelförmigen Träger (1 bis 8 mm Durchmesser) und einer auf diesem aufgebrachten Aktivmassenschale (10 bis 1000 µm Dicke) ist.
- 15 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem Zweizonenrohbündelreaktor durchgeführt wird.
- 20 27. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26 umfaßt.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 00/01634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C45/35 C07C47/22 C07C57/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 015 565 A (BASF) 17 September 1980 (1980-09-17) cited in the application claims; examples ----	1
A	EP 0 900 774 A (NIPPON KAYAKU) 10 March 1999 (1999-03-10) claims; examples ----	1,27
A	DE 25 13 405 A (BASF) 14 October 1976 (1976-10-14) cited in the application claims; examples ----	1,27
A	EP 0 253 409 A (UNION CARBIDE) 20 January 1988 (1988-01-20) cited in the application claims; examples ----	1,27
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2000

Date of mailing of the international search report

30/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/01634

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30 November 1988 (1988-11-30) cited in the application claims; examples ---	1,27
A	EP 0 450 596 A (NIPPON SHOKUBAI) 9 October 1991 (1991-10-09) cited in the application claims; examples -----	1,27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intell. 1st Application No
PCT/EP 00/01634

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 15565	A	17-09-1980	DE	2909597 A	25-09-1980
			DE	3060487 D	22-07-1982
			US	4298763 A	03-11-1981
EP 900774	A	10-03-1999	JP	10168003 A	23-06-1998
			BR	9707327 A	13-04-1999
			US	6028220 A	22-02-2000
			CN	1210511 A	10-03-1999
			WO	9824746 A	11-06-1998
			PL	328151 A	18-01-1999
DE 2513405	A	14-10-1976	NONE		
EP 253409	A	20-01-1988	AT	69798 T	15-12-1991
			BG	49273 A	16-09-1991
			CA	1299193 A	21-04-1992
			CS	8705443 A	13-12-1989
			DE	3774782 A	09-01-1992
			ES	2026495 T	16-08-1999
			GR	3003795 T	16-03-1993
			GR	3030991 T	31-12-1999
			JP	2519942 B	31-07-1996
			JP	63093747 A	25-04-1988
			MX	169144 B	23-06-1993
			US	5198578 A	30-03-1993
EP 293224	A	30-11-1988	AU	606160 B	31-01-1991
			AU	1678388 A	01-12-1988
			CN	1030228 A,B	11-01-1989
			DE	3874209 A	08-10-1992
			DE	3874209 T	15-04-1993
			JP	1063543 A	09-03-1989
			JP	1957265 C	10-08-1995
			JP	6086399 B	02-11-1994
			KR	9210470 B	28-11-1992
			US	5218146 A	08-06-1993
EP 450596	A	09-10-1991	AU	640761 B	02-09-1993
			AU	7394091 A	10-10-1991
			BR	9101325 A	26-11-1991
			CA	2039563 A,C	03-10-1991
			CN	1055914 A,B	06-11-1991
			CZ	279457 B	17-05-1995
			DE	69103062 D	01-09-1994
			DE	69103062 T	05-01-1995
			JP	2091856 C	18-09-1996
			JP	4217932 A	07-08-1992
			JP	7084400 B	13-09-1995
			KR	9504027 B	22-04-1995
			US	5198581 A	30-03-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 00/01634

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C45/35 C07C47/22 C07C57/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 015 565 A (BASF) 17. September 1980 (1980-09-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1
A	EP 0 900 774 A (NIPPON KAYAKU) 10. März 1999 (1999-03-10) Ansprüche; Beispiele ---	1,27
A	DE 25 13 405 A (BASF) 14. Oktober 1976 (1976-10-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1,27
A	EP 0 253 409 A (UNION CARBIDE) 20. Januar 1988 (1988-01-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1,27
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Juni 2000	30/06/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Wright, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern	als Aktenzeichen
PCT/EP 00/01634	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30. November 1988 (1988-11-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1,27
A	EP 0 450 596 A (NIPPON SHOKUBAI) 9. Oktober 1991 (1991-10-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1,27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internes Aktenzeichen
PCT/EP 00/01634

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 15565	A	17-09-1980		DE 2909597 A		25-09-1980
				DE 3060487 D		22-07-1982
				US 4298763 A		03-11-1981
EP 900774	A	10-03-1999		JP 10168003 A		23-06-1998
				BR 9707327 A		13-04-1999
				US 6028220 A		22-02-2000
				CN 1210511 A		10-03-1999
				WO 9824746 A		11-06-1998
				PL 328151 A		18-01-1999
DE 2513405	A	14-10-1976		KEINE		
EP 253409	A	20-01-1988		AT 69798 T		15-12-1991
				BG 49273 A		16-09-1991
				CA 1299193 A		21-04-1992
				CS 8705443 A		13-12-1989
				DE 3774782 A		09-01-1992
				ES 2026495 T		16-08-1999
				GR 3003795 T		16-03-1993
				GR 3030991 T		31-12-1999
				JP 2519942 B		31-07-1996
				JP 63093747 A		25-04-1988
				MX 169144 B		23-06-1993
				US 5198578 A		30-03-1993
EP 293224	A	30-11-1988		AU 606160 B		31-01-1991
				AU 1678388 A		01-12-1988
				CN 1030228 A,B		11-01-1989
				DE 3874209 A		08-10-1992
				DE 3874209 T		15-04-1993
				JP 1063543 A		09-03-1989
				JP 1957265 C		10-08-1995
				JP 6086399 B		02-11-1994
				KR 9210470 B		28-11-1992
				US 5218146 A		08-06-1993
EP 450596	A	09-10-1991		AU 640761 B		02-09-1993
				AU 7394091 A		10-10-1991
				BR 9101325 A		26-11-1991
				CA 2039563 A,C		03-10-1991
				CN 1055914 A,B		06-11-1991
				CZ 279457 B		17-05-1995
				DE 69103062 D		01-09-1994
				DE 69103062 T		05-01-1995
				JP 2091856 C		18-09-1996
				JP 4217932 A		07-08-1992
				JP 7084400 B		13-09-1995
				KR 9504027 B		22-04-1995
				US 5198581 A		30-03-1993